Beiträge zur Kenntnis α-substituierter Zimtsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Heinrich Stotz

aus Hademarschen, Holstein.

Rostock.
Carl Hinstorffs Hofbuchdruckerei.
1926.

Referent: Professor Dr. R. Stoermer.

Meiner lieben Mutter

und

dem Andenken meines lieben Vaters!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549216_0132

Theoretischer Teil.

Der Zweck der nachfolgenden Versuche sollte eine Erweiterung einer früheren Arbeit von *Stoermer* und *Voht*[1]) sein, die sich mit der Umlagerung α-substituierter Zimtsäuren im ultravioletten Lichte und der Indonbildung aus den allo-Formen befaßte.

Stoermer fand, daß fast allgemein die stabilen hochschmelzenden Formen isomerer Aethylenkörper sich durch Energiezufuhr in Form ultravioletter Strahlen in die niedriger schmelzenden labilen Formen umwandeln lassen. Diese Tatsache wurde bei den bis jetzt untersuchten α-substituierten Zimtsäuren im allgemeinen wieder bestätigt. Allerdings sind bei α- oder β-substituierten Zimtsäuren Fälle bekannt geworden, bei denen die allo-Form höher schmolz. Das ist besonders bei gewissen β-methylierten und β-halogenierten Zimtsäuren der Fall[2]) [3]) [4]), sodann bei der α-Methylzimtsäure[5]). In vorliegender Arbeit wurde dieser Ausnahmefall bei der α-Aethoxyzimtsäure beobachtet.

Von den zur Untersuchung vorliegenden α-substituierten Zimtsäuren waren die α-Phenoxyzimtsäure[6]) samt ihrer labilen Form, die stabile α-Benzylzimtsäure[7]), die stabile α-Cyanzimtsäure[8]) und die Benzalmalonsäure[9]) bekannt. Völlig unbekannt war dagegen die α-Aethoxyzimtsäure, die aus Aethoxyessigester und

---

[1]) Ann. 409, 36 (1915).
[2]) Stoermer. F. Grimm u. E. Laage, B. 50, 963 (1917).
[3]) Stoermer u. Sandow, B. 53, 1283 (1920).
[4]) Stoermer u. Heymann B. 46, 1255 (1913).
[5]) Stoermer u. Voht Ann. 409, 51 u. 53 (1915).
[6]) Ann. 409, 43—44 (1915).
[7]) Ann. 395, 106 (1913).
[8]) B. 44, 274 (1911).
[9]) Ann. 218, 135 (1883).

Benzaldehyd nach dem Verfahren von *Claisen*[10]) gewonnen wurde.

Um zu den labilen Formen der aufgezählten Säuren zu gelangen, wurden die stabilen Formen in Sodalösung den ultravioletten Strahlen ausgesetzt. Nach der Bestrahlung war die Ausbeute an umgelagerter Säure nicht sehr groß, so wurde z. B. bei der α-Phenoxyzimtsäure eine Umlagerung bis zu 22 %, bei der α-Benzylzimtsäure bis zu 28 % und bei der α-Aethoxzimtsäure bis zu 24 % beobachtet. Unbeeinflußt blieb die α-Cyanzimtsäure. Während bei den genannten Säuren bereits nach 48 Stunden das Maximum der Umlagerung eingetreten war, konnte bei der α-Cyanzimtsäure nach 96 Stunden nicht die geringste Spur an umgelagerter Säure nachgewiesen werden. In alkoholischer Lösung verlief das Experiment ebenfalls ohne Erfolg.

Die Trennung der umgelagerten Säuren wurde durch fraktionierte Fällung mit Eisessig und Salzsäure bewerkstelligt. Durch Eisessig wurden zuerst die stabilen Formen und dann durch konz. Salzsäure die labilen ausgefällt. Bei der α-Phenoxyzimtsäure läßt sich die Trennung der Stereoisomeren auch noch mit Hilfe der verschiedenen Löslichkeit der Natriumsalze bewirken.

Die Schmelzpunkte der stereoisomeren Säuren lagen bei den stabilen Formen bedeutend höher als bei den labilen, allerdings mit Ausnahme der labilen α-Aethoxyzimtsäure, auf die schon hingewiesen wurde. Ebenfalls schmolzen die hergestellten Amide und Anilinsalze der labilen Säuren niedriger als die analogen stabilen Formen. Die stabile α-Benzylzimtsäure ist allerdings nicht zur Anilinsalzbildung befähigt.

Was die Siedepunkte der Ester der stereoisomeren Zimtsäuren anlangt, fand *Stoermer*[11])[12]) nämlich in allen von ihm beobachteten Fällen, daß die Ester der labilen Formen substituierter Zimtsäuren tiefer als die

[10]) B. 23, 977 (1890).

[11]) Stoermer, F. Grimm u. E. Laage B. 50, 963 (1917).

[12]) Stoermer u. H. Kirchner B. 53, 1291 (1920).

der stabilen Formen sieden, und sieht darin ein sicheres Kriterium, welche Säuren der stabilen und welche der labilen Reihe angehören.

Diese Gesetzmäßigkeit — von *v. Auwers*[13])[14]) die *Stoermersche Regel* genannt — wurde von neuem durch die labilen Ester der genannten Säuren bestätigt. Zu den Methylestern der α-Aethoxyzimtsäure ist noch zu bemerken, daß der labile Ester fest ist. Nicht unerwähnt mag die Beobachtung bleiben, daß der stabile α-Benzylzimtsäure-Methylester tiefer schmilzt als der stabile Aethylester. *v. Auwers* und *Eisenlohr*[15]) fanden für den Aethylester den Schmelzpunkt 38—39°, *E. Fischer* und *Speyer*[16]) 44—45°. Für den stabilen Methylester wurde in vorliegender Arbeit der Schmelzpunkt 27—28° gefunden.

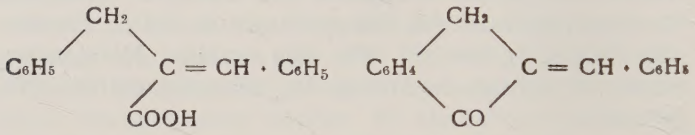
Von ganz besonderem Interesse war die Indonbildung aus den allo-Formen, weil sich ein Konfigurationsbeweis für diese ergab, da nur die Formen unter Indonbildung reagieren, die die Phenyl- und Karboxylgruppe in Cisstellung enthalten. Zunächst wurde der Konfigurationsbeweis für die stereoisomeren α-Phenoxyzimtsäuren geführt, da dieser noch ausstand. Während die stabile Säure mit Phosphorpentoxyd nur deren Anhydrid lieferte[17]), gab die labile Form das gewünschte Indon. Konz. Schwefelsäure gab die unveränderte allo-Form wieder zurück, und solche mit 7 % Anhydridgehalt lieferte offenbar nur Sulfosäuren. Das mit Phosphorpentoxyd erhaltene α-Phenoxyindon war ein rotes, zähflüssiges Oel, das in der Wärme einen auffallend stechenden Geruch besaß, der typisch für Indone ist.

Als Konfigurationsbeweis der allo-α-Benzylzimtsäure diente der mit eisgekühlter konz. Schwefelsäure durchgeführte Ringschluß zum α-Benzylindon. Indon-

[13]) v. Auwers u. Schmellenkamp B. 54, 625 (1921).
[14]) v. Auwers u. Wissebach B. 56, 725 (1923).
[15]) C. 1911. II, 523.
[16]) B. 39, 3048 (1906).
[17]) Stoermer u. Voht Ann. 409, 43 (1915).

bildung wurde angezeigt durch die blau- bis schwarzviolette Färbung der Schwefelsäurelösung. Diese Färbung hatten *Stoermer* und *Voht* [18]) auch bei der Darstellung des α-Methylindons beobachtet. Das erhaltene Indon war wiederum ein zähflüssiges, rötliches Oel, das ebenfalls in der Wärme den typischen Indongeruch besaß.

Die Wasserabspaltung aus der stabilen α-Benzylzimtsäure führt nach *B. Schmid* [19]) zum Benzalhydroindon:



Aus der allo-α-Benzylzimtsäure hätte sich wohl auch ein stereoisomeres Benzalhydroindon bilden können, doch weisen die Eigenschaften des erhaltenen Körpers darauf hin, daß hier tatsächlich ein Benzylindon gewonnen wurde; denn ein stereoisomeres Benzalhydroindon hätte nicht den stechenden Geruch und die Violett-Färbung der Schwefelsäure ergeben.

Aehnlich liegen die Verhältnisse bei der allo-α-Phenoxyzimtsäure, auch hier ist mit Bestimmtheit auf Indonbildung zu schließen. (Farbe und Geruch.)

Der Konfigurationsbeweis der beiden stereoisomeren α-Aethoxyzimtsäuren wurde mit demselben Kondensationsmittel wie bei der allo-α-Phenoxyzimtsäure durchgeführt. Bei der hoch schmelzenden Form resultierte ein rötliches Oel mit stechendem Geruch. In diesem Falle mußte Phosphorpentoxyd als Kondensationsmittel gewählt werden, da mit konz. Schwefelsäure Verseifung der Aethoxygruppe eintrat. Bei der niedrig schmelzenden Form trat keine Indonbildung ein, ihr kommt also Transstellung zu.

---

[18]) Ann. 409, 55 (1915).
[19]) J. pr. Ch. (2) 62, 545 (1900).

In folgenden Tabellen sind die wichtigsten Eigenschaften, welche im Zusammenhang mit der Konfiguration stehen, zusammengestellt.

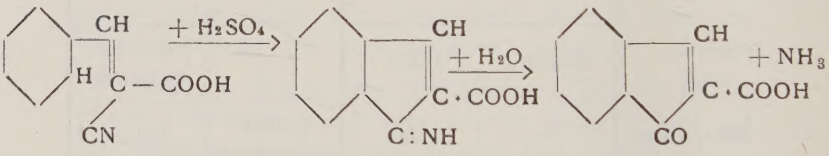
	Smp. der Säuren		Smp. der Amide		Smp. der Anilinsalze		Kp. d. Methylester	
Säuren .	stabil	labil	stabil	labil	stabil	labil	stabil	labil
Phenoxyzimts. .	181°	73°	172°	107°	135-136°	98-99°	—	—
Benzylzimts. .	158-159°	104°	155-156°	139°	—	83-84°	bei 6 mm 198-199°	bei 6 mm 187-189°
Aethoxyzimts. .	94°	120°	144°	101°	79°	72°	bei 11 mm 155°-156°	bei 11 mm 148-149°

	Verhalten gegen Phosphorpentoxyd		Verhalten gegen konz. Schwefelsäure	
Säuren . . .	stabil	labil	stabil	labil
Phenoxyzimts. . . .	Anhydrid	Indon	—	Keine Veränderung
Benzylzimts.	—	Indon	Benzalhydroindon	Indon
Aethoxyzimts.	Keine Veränderung	Indon	—	Verseifung

Ganz anders dagegen verhielt sich die Benzalmalonsäure. Sie sollte unter allen Umständen zur Indonbildung befähigt sein, und es wurden daher Versuche zur Gewinnung der α-Indonkarbonsäure angestellt.

Kondensationsversuche mit Phosphorpentoxyd, konz. Schwefelsäure und solcher mit 7 % Anhydrid, Chlorzink und Essigsäureanhydrid verliefen negativ. Auch ein Versuch, mit Hilfe der *Friedel-Crafts'schen* Synthese über das Benzalmalonylchlorid den Ringschluß zu erzwingen, blieb ohne Erfolg.

Aus den mißlungenen Kondensationsversuchen mit der Benzalmalonsäure ergab sich die Tatsache, daß auf diese Weise aus der zweibasischen Säure die α-Indonkarbonsäure nicht zugänglich war. Es sollte daher versucht werden, über das Halbnitril der Benzalmalonsäure, der α-Cyanzimtsäure, zum Ringschluß zu gelangen. Nach der Theorie sind bei dieser Säure ebenfalls, wie bei den im Vorhergehenden erwähnten α-substituierten Zimtsäuren, zwei Formen vorauszusehen, die Cis- und die Transstellung. Trotzdem durch Belichten die Cisform nicht erhalten wurde, lag dennoch die Möglichkeit vor, aus der Transform die α-Indonkarbonsäure zu erhalten. Mit Hilfe konz. Schwefelsäure sollte durch Wanderung eines Kernwasserstoffatoms der Ringschluß durch Imidbildung hervorgerufen werden. Bei vorliegender α-Cyanzimtsäure würde sich durch Wanderung eines kernständigen Wasserstoffatoms die α-Indonimidkarbonsäure bilden, die dann weiter zur α-Indonkarbonsäure hätte verseift werden können. Die Kondensation sollte gemäß folgender Gleichung vor sich gehen:



Aber auch die nach dieser Richtung angestrebten Kondensationsversuche blieben ohne Erfolg. Sogar nach tagelanger Einwirkung der konz. Schwefelsäure blieb die Säure unverändert. Ebenfalls konnte mit Phosphorpentoxyd in wasserfreiem Aether der Ringschluß nicht herbeigeführt werden. Somit ist wohl mit Sicherheit bewiesen, daß die bei 179° schmelzende α-Cyanzimtsäure die Carboxylgruppe in Transstellung trägt.

Beschreibung der Versuche.

α-Phenoxyzimtsäure.

Die α-Phenoxyzimtsäure wurde durch Kondensation nach dem Verfahren von *Kippe*[20]) dargestellt. Aus Phenoxyessigsäureaethylester, Benzaldehyd und metallischem Natrium in Drahtform als Kondensationsmittel wurde bei Gegenwart absolut wasserfreien Aethers der α-Phenoxyzimtsäureaethylester gewonnen. Durch Vakuumdestillation wurde der erhaltene Ester aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt und der so fast rein erhaltene Ester mit kaltem, überschüssigem, 15%igem alkoholischem Kali verseift. Nach 24stündigem Stehen war die Verseifung vollständig eingetreten. Darauf wurde die alkoholische Lösung mit ziemlich viel Wasser versetzt, und die gesuchte Säure mit konz. Salzsäure ausgefällt. Aus verdünntem Alkohol kristallisierte die α-Phenoxyzimtsäure in feinen, glänzenden Nadeln, die bei 181° schmolzen.

Allo-α-Phenoxyzimtsäure durch Belichtung.

30 g stabile Säure vom Schmelzpunkt 181° wurden mit einer etwas mehr als berechneten Menge Soda in 460 ccm Wasser gelöst und in Quarzgläsern vor der Quecksilberdampflampe belichtet. Nach zweitägiger Belichtung wurde eine Probe des Salzgemisches mit konz. Salzsäure zerlegt. Der Schmelzpunkt lag bei 160—163°. Um feststellen zu können, ob das Maximum der Umlagerung schon nach zweitägiger Belichtungsdauer erreicht war, wurde die sodaalkalische Lösung noch-

[20]) B. 38, 1955 (1905).

mals zwei Tage belichtet. Nach viertägiger Belichtung ergab die Vergleichsprobe denselben Schmelzpunkt 160 bis 163°; hiermit war bewiesen, daß das Gleichgewicht der beiden Säuren schon nach 48 Stunden erreicht war. Bevor das Säuregemisch nach den im theoretischen Teil erwähnten Trennungsmöglichkeiten getrennt wurde, wurde die Lösung zunächst filtriert, da sich während der Belichtung geringe harzähnliche Verunreinigungen abgeschieden hatten. Wegen der minimalen Abscheidung wurde das Produkt nicht näher untersucht. Es ist aber anzunehmen, daß es sich um Polymerisationsprodukte handelte. Die Trennung der beiden Stereoisomeren gelang viel besser als nach dem früheren Verfahren[21]) auf Grund der Tatsache, daß das stabile Natriumsalz bedeutend schwerer löslich ist als das labile. Zu der filtrierten Lösung wurden einige Tropfen 10%ige Natronlauge zugesetzt; denn es hatte sich bei den Vorversuchen gezeigt, daß durch Anwesenheit überschüssiger Na-Ionen die Ausfällung des stabilen Natriumsalzes beschleunigt und vervollkommnet wurde. Nachdem das alkalische Salzgemisch einige Zeit gestanden hatte, fing das stabile Natriumsalz an zu kristallisieren. Als keine Kristallisation mehr beobachtet wurde, wurde das ausgeschiedene Natriumsalz kräftig abgesogen und mit Wasser aufgenommen. Darauf wurde aus der wässrigen Natriumsalzlösung die Säure durch konz. Salzsäure in Freiheit gesetzt. Die gefällte stabile Säure schmolz bei 181°, ein Zeichen, daß das labile Natriumsalz nicht mit ausgefallen war. Aus dem alkalischen Filtrat wurde danach die allo-Form mit konz. Salzsäure gefällt. Hierbei schied sich die labile Säure ölig aus und bildete mit dem Wasser eine Emulsion, die nach längerem Stehen gut kristallisierte. Durch Eiskühlung wurde die Kristallisation bedeutend beschleunigt. Die so erhaltene Säure war allerdings noch mit stabiler Form verunreinigt; denn ihr Schmelzpunkt lag bei 86—90°. Eine weitere Trennung durch Wiederholung des Verfahrens mit Hilfe der Natrium-

[21]) Ann 409, 44 (1915).

salze ließ sich nicht ermöglichen, entweder fiel bei zu großer Konzentration ein Gemisch beider Salze aus, oder beim Arbeiten in größerer Verdünnung fiel überhaupt nichts aus. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Ligroin zeigte die labile Säure den von *Voht*[22]) gefundenen Schmelzpunkt 73°. Nach dieser Trennungsmethode wurde eine Ausbeute von 16% an labiler Säure erhalten. Wegen der schlechten Ausbeute wurde der Belichtungsprozeß noch dreimal wiederholt. Hierbei zeigte sich, daß die Ausbeute von der gewählten Konzentration nicht abhängig war. Bei vorliegender Säure schwankte die Konzentration zwischen sieben und zwei Prozent.

Empfehlenswerter ist die Trennung des Säuregemisches durch die fraktionierte Fällung mit Essigsäure und Salzsäure, da die Trennung auf diesem Wege bedeutend schneller erreicht wird. Auch läßt sich die Ausbeute an allo-Form durch diese Trennungsmethode bedeutend erhöhen. Zu der filtrierten Sodalösung wurde tropfenweise Eisessig zugesetzt, dabei wurde ein Teil der stabilen Säure gefällt. Die gefällte Säure wurde kräftig abgesogen, und das Experiment mit dem Filtrat solange wiederholt, bis sich keine Säure mehr durch Eisessig ausschied. Nachdem dieser Punkt erreicht war, wurde die allo-Form aus dem Filtrat mit konz. Salzsäure gefällt. Hierbei ergab sich die gleiche Beobachtung wie bei der Trennung über das Natriumsalz, nämlich die Säure war zunächst als Oel im Wasser suspendiert, das bald kristallisierte. Der Schmelzpunkt der gefällten Säure lag bei 61—65°. Nach einmaligem Umkristallisieren schmolz die Säure konstant bei 73°. Die Ausbeute betrug nach diesem Trennungsverfahren 22%.

Die Ausbeute *Vohts,* der mit Hilfe der verschiedenen Löslichkeiten der Säuren in Petrolaether 30% reine allo-Säure erhielt, konnte nach vorliegendem Verfahren nicht erreicht werden.

---

[22]) Ann. 409, 44 (1915).

α-Phenoxyindon.

Wie schon im theoretischen Teil erwähnt wurde, blieben die Kondensationsversuche mit konz. Schwefelsäure und 7 % Anhydrid haltiger Schwefelsäure bei der labilen α-Phenoxyzimtsäure ohne Erfolg. Bei beiden Versuchen wurde je ein Gramm verwandt. Zwecks Indonbildung durch konz. Schwefelsäure wurden 15 ccm konz. Schwefelsäure durch Kältemischung bis auf —3° abgekühlt, und unter Umrühren in kleinen Portionen ein Gramm gut getrocknete labile Säure zugesetzt. Bis zur vollständigen Lösung der labilen Form wurden ungefähr zwei Minuten gebraucht, und hierbei färbte sich die Schwefelsäure schwach gelb. Nachdem alles gelöst war, wurde das Reaktionsprodukt auf fein zerstoßenes Eis gegossen. Beim Aufgießen auf Eis schied sich eine weiße Substanz aus, die als unveränderte labile Säure erkannt wurde. Dagegen ließ die schwache, gelbliche Färbung des Eiswassers auf einen sulfonierten Körper schließen, denn durch öfteres Ausschütteln mit Aether konnte die Färbung nicht entfernt werden.

Der Kondensationsversuch mit 7 % Anhydrid haltiger Schwefelsäure führte unter denselben Arbeitsbedingungen ausschließlich zu einem sulfonierten Körper. Beim Eintragen der anhydridhaltigen Schwefelsäure in fein zerstoßenes Eis wurde keine Ausscheidung, sondern nur eine starke Gelbfärbung des Eiswassers beobachtet, die sich ebenfalls durch mehrmaliges Ausaethern nicht entfernen ließ.

Zur Indonkondensation mit Phosphorpentoxyd wurden 6 g labile Säure zur Anwendung gebracht. In kleinen Portionen von je einem Gramm wurden sie in je 20 ccm vollkommen wasserfreiem Chloroform gelöst und mit der doppelten äquimolekularen Menge Phosphorpentoxyd versetzt.

Das benötigte Chloroform wurde erst 8 Tage über Chlorcalcium getrocknet und dann über Phosphorpent-

oxyd destilliert. Da der Ringschluß in der Wärme vor sich ging, wurden die einzelnen Portionen auf dem Wasserbade am Rückflußkühler, der mit einem Chlorcalciumrohr versehen war, bis zur Siedehitze des Chloroforms erwärmt. In wenigen Minuten färbte sich die Chloroformlösung schwach rot und ging bei längerem Erwärmen in Dunkelrot über. Nach ungefähr zwei Stunden wurde die Kondensation als beendet angesehen. Nachdem der oben beschriebene Kondensationsprozeß mit allen sechs Portionen durchgeführt war, wurden die dunkelrot gefärbten Chloroformlösungen von unverändertem Phosphorpentoxyd abgegossen und nach ihrer Vereinigung auf dem Wasserbade eingedunstet. Als Rückstand hinterblieb ein dunkelrotes, zähflüssiges Oel, das in der Wärme den typisch stechenden Indongeruch zeigte. Zur vollständigen Gewinnung des erhaltenen Indonkörpers wurde das unveränderte Phosphorpentoxyd mit Eiswasser behandelt. Hierbei färbte sich das Eiswasser schwach rot und wurde zweimal mit Aether durchgeschüttelt. Darauf wurde das als Rückstand beim Verdunsten des Chloroforms hinterbliebene Oel mit den gesammelten aetherischen Auszügen aufgenommen. Da aber die aetherische Lösung noch ziemlich viel α-Phenoxyzimtsäure enthielt, wurde sie zur Entfernung der Säure dreimal kräftig mit 10%iger Sodalösung geschüttelt. Die abgetrennten, gesammelten Sodalösungen wurden mit konz. Salzsäure angesäuert. Von 6 g angewandter Säure wurden ungefähr 4 g zurückgewonnen. Nach einmaligem Umkristallisieren wurde sie als die labile Form erkannt. Nach dem Verdunsten des Aethers sollte das zähflüssige Oel zunächst durch Wasserdampfdestillation gereinigt werden. Bei dem Versuch zeigte sich aber, daß das Indon mit Wasserdämpfen nicht flüchtig war. Darauf wurde versucht, es durch Destillation im Vakuum zu reinigen. Ungefähr ein Gramm Indon wurde der Hochvakuumdestillation unter 5 mm Druck unterworfen. Beim Erwärmen zersetzte sich leider der ganze Kolbeninhalt zu einem dunkelbraunen Harz.

Semikarbazon des α-Phenoxyindons.

Ungefähr 0,5 g α-Phenoxyindon wurden in 15 ccm Alkohol gelöst und eine Lösung von 0,4 g Semikarbazidhydrochlorid und 0,3 g Natriumacetat zugegeben. Durch einmaliges Aufkochen und kräftiges Schütteln trat keine Semikarbazonbildung ein, sondern erst nach längerem Kochen am Rückflußkühler. Auf Zusatz von etwas Wasser schied sich nach zwölfstündigem Stehen das Semikarbazon in gelben Flocken aus, die sich anfangs etwas schmierig zeigten. Durch Umkristallisieren konnten die Verunreinigungen nicht beseitigt werden, sondern erst durch Verreiben mit Aether auf der Tonplatte. Hierauf wurde das Semikarbazon aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Es kristallisierte in feinen, gelben Nädelchen, die unter Zersetzung und Braunfärbung bei 258° schmolzen. Die Mikroanalyse wurde von Herrn *Schenk* ausgeführt:

0,003514 g ergaben 0,44 ccm N bei 17° und 763,5 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{13}O_2N_3$	
N = 15 %	N = 14,8 %

α-Benzylzimtsäure.

Die α-Benzylzimtsäure wurde nach den Angaben von *Häussler*[23]) dargestellt. 81 g gut getrocknetes hydrozimtsaures Natrium, 104 g frisch destilliertes Essigsäureanhydrid und 87 g frisch destillierter Benzaldehyd wurden 75 Stunden im Kohlensäurestrom bei 120° im Oelbad erwärmt. Nach dieser *Perkin'schen* Synthese entsteht neben α-Benzylzimtsäure auch noch sehr viel Zimtsäure und selbstverständlich unveränderte Hydrozimtsäure. Nach der Wasserdampfdestillation wurde das Säuregemisch mit Hilfe seiner Natriumsalze getrennt, da das Natriumsalz der α-Benzylzimt-

[23]) Ann. 395, 106 (1913).

säure[24]) im Wasser sehr schwer löslich ist. Aus Eisessig umkristallisiert schmolz sie bei 158—159°.

Aus der angewandten Menge Ausgangsmaterial wurden 40 g reine α-Benzylzimtsäure gewonnen, also 33 % der Theorie.

allo-α-Benzylzimtsäure.

35 g stabile α-Benzylzimtsäure wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge Soda in 480 ccm Wasser gelöst und in Quarzgläsern vor der Quecksilberdampflampe 48 Stunden belichtet. Längeres Belichten war nach angestelltem Probeversuch nicht erforderlich, da sich das Gleichgewicht nicht weiter zu Gunsten der allo-Säure verschob. Die Trennung des Salzgemisches wurde auf Grund der verschieden starken Acidität der Säuren mit Eisessig und konz. Salzsäure wie bei der α-Phenoxyzimtsäure vorgenommen. Die aus dem Filtrat durch konz. Salzsäure gefällte labile Form, die sich gleich kristallin ausschied, wurde aus Ligroin, aus dem sie in Warzen kristallisierte, umkristallisiert und schmolz bei 104°. Die Ausbeute an reiner Säure betrug 28 %.

Bei Zimmertemperatur ist die labile Form leicht löslich in Aether, Aceton, Chloroform, Alkohol und Benzol, in der Siedehitze in Ligroin und Wasser. Dagegen fast unlöslich ist sie in niedrig siedendem Petroläther.

In Benzollösung wird die labile Form bei Gegenwart eines Tropfens Broms durch die Sonnenstrahlen spontan quantitativ in die stabile Form umgelagert. Da die stabile Form in Benzol ziemlich schwer löslich ist, scheidet sie sich sofort aus.

Die Amide der stereoisomeren Formen.

Da das stabile Amid unbekannt war, mußte es zum Vergleich mit dem labilen Amid noch hergestellt

[24]) Ann. 395, 107 (1913).

werden. Ein Gramm Säure und die doppelte äquimolekulare Menge Thionylchlorid wurden in Benzollösung auf dem Wasserbade am Rückflußkühler solange gekocht, bis keine Salzsäuredämpfe mehr entwichen. Darauf wurde das Benzol mit dem unverbrauchten Thionylchlorid im Vakuum verdunstet und der Rückstand in stark gekühltes konz. Ammoniak gegossen. Erst allmählich schied sich das Amid in weißen Flocken aus. Aus verdünntem Alkohol kristallisierte es in feinen Nadeln, die bei 155—156° schmolzen.

Analyse:

0,2523 g gaben 13,3 ccm N bei 23° und 764 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{15}ON$	
N = 5,9 %	N = 6,11 %

Die Darstellung des labilen Amids ergab auf diese Weise einen Mißerfolg, denn durch Thionylchlorid wurde ein Gemisch von beiden Formen erhalten. Darauf wurde das Verfahren von *Stoermer*[25]) zur Anwendung gebracht.

0,5 g labile Säure wurden in 30 ccm wasserfreiem Aether gelöst und mit der berechneten Menge fein zerriebenen Phosphorpentachlorids bis zur Lösung auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Um den Zutritt von Feuchtigkeit zu vermeiden, wurde der Kühler mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen. Die aetherische Lösung wurde danach in stark gekühltes, konz. Ammoniak gegossen. Beim Eingießen schied sich das Amid sofort in weißen Flocken aus, die aus verdünntem Alkohol umkristallisiert wurden. Es kristallisierte wie das stabile Amid in feinen Nadeln, die bei 139° schmolzen.

Analyse:

0,1820 g gaben 9,4 ccm N bei 23° und 764 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{15}ON$	
N = 5,9 %	N = 5,98 %

[25]) B. 44, 647 (1911).

Anilinsalz der labilen α-Benzylzimtsäure.

0,5 g labile Säure wurden in 20 ccm Benzol gelöst und mit der doppelten äquimolekularen Menge frisch destillierten Anilins versetzt. Die Lösung wurde gut durchgeschüttelt und mit Petrolaether das Anilinsalz ausgefällt. Aus einer Mischung von Benzol und Petrolaether kristallisierte es in feinen, verfilzten Nädelchen, die bei 83—84° schmolzen.

Analyse:

0,2163 g gaben 7,5 ccm N bei 20° und 762 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{22}H_{21}O_2N$	
N = 4,23 %	N = 4,05 %

Das Anilinsalz erwies sich nach der Analyse als normal 1 : 1 zusammengesetzt. Das Anilinsalz der stabilen Form war nicht darstellbar, woraus zu schließen ist, daß die stabile Säure eine bedeutend schwächere Säure ist als die labile.

Methylester der beiden stereoisomeren α-Benzylzimtsäuren.

Die Methylester wurden mit Hilfe von Dimethylsulfat dargestellt, da höchst wahrscheinlich der labile Ester beim Behandeln mit methylalkoholischer Salzsäure Umlagerung erleiden würde.

5 g α-Benzylzimtsäure wurden mit 3 g Soda in 40 ccm Wasser gelöst. Die Sodalösung wurde auf dem Wasserbade auf ungefähr 60° erwärmt, und jetzt unter kräftigem Schütteln die dreifache äquimolekulare Menge Dimethylsulfat in kleinen Portionen zugesetzt. Bei dem Veresterungsprozeß ist vor allen Dingen darauf zu achten, daß die Lösung alkalisch bleibt, da sonst die labile Form durch die frei werdende Methylschwefelsäure (H-Ionen), die sich bei der Zersetzung des Dimethylsulfats bildet, umgelagert werden könnte. Um dies zu vermeiden, wurde öfters mit Lackmus auf Säure

geprüft, und sobald sich der Verbrauch der OH-Ionen bemerkbar machte, wurde wieder etwas feste Soda zugesetzt. Nach einer halben bis dreiviertel Stunde war die angewandte Menge Dimethylsulfat verbraucht. Darauf wurde die Lösung abgekühlt und der gebildete Ester mit Aether ausgeschüttelt. Zu der alkalischen Lösung wurde von neuem etwa die Hälfte der vorher angewandten Menge Dimethylsulfat zugesetzt und das Verfahren wiederholt. Der Veresterungsprozeß ließ sich beliebig oft wiederholen und so fast quantitativ die Säure in Ester überführen. Da jedesmal ungefähr die Hälfte der vorhandenen Säure verestert wurde, genügte eine dreimalige Wiederholung. Die vereinigten aetherischen Auszüge wurden zwecks Zersetzung unverbrauchten Dimethylsulfats einige Male kräftig mit konz. Ammoniak geschüttelt. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium wurde der Aether verjagt und der Ester destilliert.

Nach der Destillation ergaben beide Ester ein dickflüssiges, farbloses Oel. Nach längerem Stehen kristallisierte der stabile Ester und zeigte den Schmelzpunkt 27—28°, der sich nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol nicht mehr änderte. Der labile Ester dagegen konnte selbst durch Eiskühlung nicht kristallin erhalten werden.

Zum Nachweis, daß es sich tatsächlich um die Ester handelte, wurden sie mit kaltem, überschüssigem 10%igem alkoholischem Kali verseift. Der stabile Ester ergab die stabile und der labile die labile Säure.

Aus der sodaalkalischen Lösung wurde zum Schluß nach dem Austreiben des Aethers durch Ansäuern mit konz. Salzsäure die unveresterte Säure zurückgewonnen.

Siedepunkt der stereoisomeren α-Benzylzimtsäuremethylester:

Der stabile Ester

198—199° bei 6 mm Druck (Smp. 27—28°).

Der labile Ester

187—189° bei 6 mm Druck.

α-Benzylindon.

8 g gut getrocknete allo-Säure wurden in kleinen Portionen in 30 ccm auf —2° gekühlte konz. Schwefelsäure eingetragen. Unter häufigerem Umrühren wurde die Schwefelsäure solange gekühlt, bis alle allo-Form in Lösung gegangen war. Nach etwa zwei Minuten war alles gelöst. Beim Eintragen der Säure färbte sich die Schwefelsäure alsbald blauviolett und wurde allmählich schwarzviolett. Nach völliger Lösung der allo-Form wurde das Ganze auf fein zerstoßenes Eis gegossen, dabei schied sich ein dunkelrotes Oel aus, das durch zweimaliges Ausschütteln mit Aether dem Eiswasser entnommen wurde. Die aetherischen Auszüge wurden darauf wiederholt mit Sodalösung zur Entfernung unveränderter Säure durchgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein dunkelrotes Oel, das in der Wärme einen stechenden Geruch besaß. Zur weiteren Reinigung wurde es im Vakuum unter 15 mm Druck destilliert. Bei 145—150° ging es als dickflüssiges Oel über, das selbst unter Eiskühlung nicht kristallin wurde.

Analyse:

0,1204 g gaben 0,3838 g CO_2 und 0,0610 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{12}O$	
C = 87,3 %	C = 86,96 %
H = 5,5 %	H = 5,67 %

Aus der Sodalösung wurde nach dem Verjagen des Aethers durch Ansäuern mit konz. Salzsäure die labile α-Benzylzimtsäure gefällt, die nach einmaligem Umkristallisieren bei 104° schmolz.

Aus 8 g allo-Säure wurden ungefähr 2 g Indon erhalten und 4 g unveränderte Säure zurückgewonnen.

Semikarbazon des α-Benzylindons.

1,5 g Indon wurden in 20 ccm Alkohol gelöst und mit einer wässrigen Lösung von 1,5 g Semikarbazid-

hydrochlorid und 1,2 g Natriumacetat versetzt. Durch öfteres Aufkochen und kräftiges Schütteln wurde die Semikarbazonbildung eingeleitet. Auf Zusatz von etwas Wasser schied sich nach längerem Stehen das Semikarbazon in gelben Flocken aus. Aus verdünntem Alkohol kristallisierte das Semikarbazon in kleinen, gelben Nadeln, die unter Zersetzung bei 197—200° schmolzen. Die Mikroanalyse wurde von Herrn *Dr. Neumaerker* ausgeführt.

0,004423 g gaben 0,57 ccm N bei 20° und 761 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{17} H_{15} ON_3$	
N = 15,1 %	N = 15 %

α-Aethoxyzimtsäure.

Die α-Aethoxyzimtsäure war bisher nicht bekannt und wurde mit Hilfe der *Claisen'schen* Synthese aus Aethoxyessigsäureaethylester und Benzaldehyd mittels metallischen Natriums hergestellt. Als Ausgangsmaterial dienten 120 g Aethoxyessigsäureaethylester, die, um eine bessere Ausbeute zu erzielen, in Portionen von 40 g verarbeitet wurden.

α-Aethoxyzimtsäureaethylester.

40 g Aethoxyessigsäureaethylester wurden mit der äquimolekularen Menge Benzaldehyd (32 g) gemischt, und dann die berechnete Menge metallisches Natrium (7 g) in Drahtform hineingepreßt. Hierbei wurde beobachtet, daß fast gar keine Einwirkung stattfand. Erst nachdem einige ccm absolut wasserfreien Aethers hinzugegeben wurden, trat eine außerordentlich stürmische Reaktion ein. Daher mußte der Kolben gut mit Eis gekühlt und an einen energisch wirkenden Rückflußkühler, der gegen Zutritt von Feuchtigkeit mit einem Chlorcalciumrohr versehen war, angeschlossen werden. Zunächst wurden 60 ccm absoluten Aethers durch den Kühler zugegossen. Dabei geriet der Aether

unter großer Wärmeentwicklung, trotz der starken Kühlung, in ein sehr lebhaftes Sieden, daß es sogar schwierig war, den Aether im Kühler zu halten. Nachdem die stürmische Reaktion nachgelassen hatte, wurden nochmals 60 ccm absoluten Aethers zugesetzt und die Eiskühlung entfernt. Um alles Natrium in Lösung zu bringen, wurde der Kolbeninhalt einige Zeit öfters geschüttelt. Als alles Natrium vollständig gelöst war, wurde das Reaktionsprodukt zwecks vollständiger Umsetzung noch zwölf Stunden stehen gelassen. Während dieser Zeit war der ganze Kolbeninhalt zu einem dicken, braun gefärbten Brei erstarrt.

Bevor der gesuchte Ester aus dem Brei isoliert wurde, wurde der erstarrte Kolbeninhalt mit soviel Wasser kräftig geschüttelt, bis alles in Lösung gegangen war. Das Reaktionsprodukt löste sich hierbei zu einer dunkelroten Flüssigkeit, die sich bei längerem Stehen in zwei Schichten trennte. Darauf wurde die aetherische von der wässrigen Lösung durch einen Scheidetrichter abgehoben und die wässrige Lösung noch zweimal mit Aether durchgeschüttelt. Die vereinigten aetherischen Auszüge wurden über Chlorcalcium getrocknet.

Nach dem Abdestillieren des Aethers hinterblieb ein dunkelrotes Oel, das der fraktionierten Destillation unter 20 mm Druck unterworfen wurde. Bei der Destillation wurde das Estergemisch in zwei Fraktionen gesondert. Eine Fraktion wurde bis zu 140° und die andere von 140—175° aufgefangen. Die hochsiedende Fraktion wurde nochmal destilliert. Das bis zu 155° Uebergehende wurde als Vorlauf aufgefangen, mit der Annahme, daß das höher siedende fast reiner Ester sei. Der Quecksilberfaden stieg jedoch noch bis 169°, wo er fast bis zum Schluß stehen blieb. Zum Verarbeiten des Produkts zur Säure war es rein genug. Um jedoch den Siedepunkt des Esters noch genauer zu bestimmen, wurden 7 g davon nochmal destilliert. Bei der Destillation zeigte sich, daß unterhalb 169° fast nichts mehr überging und der Quecksilberfaden konstant bei 169° unter 20 mm Druck stehen blieb.

Der Siedepunkt des Esters liegt danach unter 20 mm Druck bei 169°.

Die bis zu 140° übergehende Fraktion aus der ersten Destillation wurde ebenfalls nochmal destilliert, um die hochsiedenden Bestandteile daraus zu gewinnen.

α-Aethoxyzimtsäure.

Aus dem bei 155—169° destillierenden Ester wurde durch Verseifung die stabile α-Aethoxyzimtsäure gewonnen. Die Verseifung wurde durch längeres Stehen (24 Stunden) mit kaltem, überschüssigem, 10%igem alkoholischem Kali hervorgerufen. Nach 24 Stunden wurde eine Probe mit etwas Wasser versetzt, hierbei ergab sich eine klare Lösung, ein Zeichen, daß die Verseifung vollständig war. Darauf wurde die gesamte alkoholische Kalilösung mit Wasser versetzt und die gesuchte Säure durch konz. Salzsäure in Freiheit gesetzt. Die α-substituierte Zimtsäure fiel zunächst ölig aus. Jedoch nach längerem Stehen kristallisierte sie in kleinen Blättchen, die nach dem Trocknen aus Ligroin umkristallisiert wurden. Aus Ligroin kristallisierte die Säure in kleinen Nadeln, die bei 94° schmolzen.

Aus 120 g Aethoxyessigsäureaethylester wurden nach dem beschriebenen Verfahren 36 g reine α-Aethoxyzimtsäure gewonnen, also 20,6 % der Theorie.

Die Säure ist bei Zimmertemperatur leicht löslich in Benzol, Eisessig, Chloroform, Aceton, Alkohol und Aether, in der Siedehitze löst sie sich leicht in Ligroin, Petrolaether und Wasser.

Analyse:

0,1310 g lieferten 0,0706 H_2O und 0,3308 g CO_2.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{11}H_{12}O_3$	
C = 68,75 %	C = 68,89 %
H = 6,25 %	H = 6 %

allo-α-Aethoxyzimtsäure.

Zur Darstellung der labilen Form wurden 28 g stabile Säure nach dem bei der α-Phenoxyzimtsäure und α-Benzylzimtsäure beschriebenen Verfahren vor der Quecksilberdampflampe belichtet. Nach 48 Stunden war auch bei der α-Aethoxyzimtsäure das Maximum der Umlagerung erreicht. Die Trennung des Säuregemisches wurde durch fraktionierte Fällung mit Eisessig und konz. Salzsäure bewerkstelligt. (Siehe Seite 13.) Die durch konz. Salzsäure gefällte labile Säure zeigte einen Schmelzpunkt von 97—100°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol, aus dem sie in derben Nadeln kristallisierte, schmolz sie bei 120°. Die Ausbeute betrug 24 %.

Bei Zimmertemperatur löst sie sich spielend in Eisessig, Aceton und Chloroform, in der Siedehitze in Alkohol und Benzol. Fast unlöslich ist sie dagegen in Ligroin, Petrolaether und Wasser.

In Benzollösung lagert sie sich bei Gegenwart eines Tropfens Broms in die niedrig schmelzende Form um. Ein Beweis, daß die hochschmelzende Form die labile Säure ist.

Die Amide der stereoisomeren α-Aethoxyzimtsäuren.

Zur Darstellung der Amide wurde das bereits bei der labilen α-Benzylzimtsäure (siehe Seite 18) beschriebene Verfahren angewandt.

Aus verdünntem Alkohol kristallisierte das stabile Amid in feinen, verfilzten Nädelchen, die bei 144° schmolzen.

Analyse:

0,2026 g gaben 12,9 ccm N bei 22° und 760 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{11}H_{13}O_2N$	
N = 7,33 %	N = 7,36 %

Das labile Amid wurde dagegen aus Ligroin umkristallisiert. Es kristallisierte in langen, feinen Nadeln, die bei 101° schmolzen.

Analyse:

0,1762 g gaben 11,2 ccm N bei 19° und 757 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{11}H_{13}O_2N$	
N = 7,33 %	N = 7,42 %

Anilinsalze der stereoisomeren α-Aethoxyzimtsäuren.

0,5 g Säure wurden in 25 ccm Aether gelöst und die doppelte äquimolekulare Menge frisch destilliertes Anilin zugesetzt. Auf Zusatz von Petrolaether und Reiben mit einem Glasstab fiel bei beiden Formen das Anilinsalz flockenartig aus. Aus einer Mischung von Aether und Petrolaether umkristallisiert, schmolz das stabile Anilinsalz bei 79° und das labile bei 72°.

Eine Mischprobe von beiden zu gleichen Teilen schmolz bei 61—65°.

Nach der Analyse sind beide Anilinsalze normal zusammengesetzt, nämlich im Verhältnis 1 : 1.

Analyse für das stabile Anilinsalz:

0,1095 g gaben 5 ccm N bei 24° und 764 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{17}H_{19}O_3N$	
N = 4,9 %	N = 5,2 %

Analyse für das labile Anilinsalz:

0,1728 g gaben 7,4 ccm N bei 22° und 763 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{17}H_{19}O_3N$	
N = 4,9 %	N = 4,97 %

Methylester der beiden stereoisomeren α-Aethoxyzimtsäuren.

Die Veresterung der beiden Formen wurde nach dem bei der α-Benzylzimtsäure beschriebenen Ver-

fahren (siehe Seite 20) durchgeführt. Während der stabile Ester flüssig blieb, kristallisierte der labile aus der sodaalkalischen Lösung in Blättchen, die aus verdünntem Alkohol umkristallisiert bei 46° schmolzen.

Um zu beweisen, daß die Ester der stereoisomeren Säuren vorlagen, wurden die Ester mit kaltem, überschüssigem, 10%igem alkoholischem Kali verseift. Nach 16stündigem Stehen waren die Ester verseift, und die resultierenden Säuren ließen durch ihre Schmelzpunkte wieder die stabile und die labile Form erkennen.

Siedepunkte der stereoisomeren α-Aethoxyzimtsäuremethylester.

Der stabile Ester

155—156° bei 11 mm Druck.

Der labile Ester

148—149° bei 11 mm Druck (Smp. 46°).

α-Aethoxyindon.

Für die Darstellung des α-Aethoxyindons wurden 5 g allo-Säure nach dem bei dem α-Phenoxyindon beschriebenen Kondensationsverfahren mit Phosphorpentoxyd behandelt, (siehe Seite 14) da konz. Schwefelsäure nach dem später zu beschreibenden Versuch als Kondensationsmittel nicht in Frage kommt. Das erhaltene Indon, das wegen der geringen Menge nicht destilliert wurde, war ein rötliches Oel, das ebenfalls in der Wärme den typisch stechenden Indongeruch besaß. Die unangegriffene Säure, die durch Ansäuern mit konz. Salzsäure aus der Sodalösung gefällt wurde, war ein Gemisch von labiler und stabiler Säure.

Semikarbazon des α-Aethoxyindons.

Das Semikarbazon wurde nach dem beschriebenen Verfahren (siehe Seite 16 und 21) durch kräftiges Schütteln und mehrmaliges Aufkochen aus einer ver-

dünnten, alkoholischen, essigsauren Semikarbazidlösung gewonnen. Nach längerem Stehen schied sich das Semikarbazon in gelben Flocken aus. Aus verdünntem Alkohol kristallisierte es in kurzen, feinen, gelben Nädelchen, die unter Zersetzung bei 215—216° schmolzen. Die Mikroanalyse wurde von Herrn *Dr. Neumaerker* ausgeführt.

0,003660 g gaben 0,581 ccm N bei 19° und 743 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{12}H_{13}O_2N_3$	
N = 18,2 %	N = 18,1 %

Kondensationsversuch mit konz. Schwefelsäure.

Mit konz. Schwefelsäure wurden versuchsweise 0,5 g labile α-Aethoxyzimtsäure unter denselben Bedingungen wie bei der allo-α-Benzylzimtsäure (siehe Seite 21) behandelt. Hierbei trat nicht die übliche violette Färbung auf, sondern die Schwefelsäure wurde nur schwach gelb gefärbt und gab beim Aufgießen auf Eis einen weißen Körper, der in Soda löslich war und sich durch Mineralsäuren wieder ausfällen ließ. Aus Benzol umkristallisiert, schmolz die erhaltene Säure bei 154—155° und zeigte sich nach ihrem Schmelzpunkte mit der Phenylbrenztraubensäure identisch. Wegen der geringen Menge konnten keine näheren Identifizierungsversuche angestellt werden.

α-Cyanzimtsäure.

Die α-Cyanzimtsäure[26]) wurde bis jetzt aus Bromessigsäure, Cyankalium und Benzaldehyd dargestellt. Da die Chloressigsäure bedeutend billiger als die Bromessigsäure ist, wurde die Darstellung der α-Cyanzimtsäure in vorliegender Arbeit mit der Chloressigsäure ausgeführt. Im Prinzip ist diese Darstellung der α-Cyan-

[26]) B. 44, 274 (1911).

zimtsäure der aus der Bromessigsäure vollkommen analog. Der Unterschied in der Durchführung besteht darin, daß anstatt in der Kälte, hier der Ersatz von Cl durch CN nur bei Wasserbadtemperatur durchführbar war.

25 g Chloressigsäure wurden in wenig Wasser gelöst und bei einer Temperatur von 50° mit K_2CO_3 neutralisiert. Danach wurde zu der schwach alkalischen Lösung die doppelte äquimolekulare Menge fein gepulverten Cyankaliums portionsweise zugesetzt und die Temperatur auf 80° erhöht. Nachdem der Blausäuregeruch nur noch schwach wahrnehmbar war, wurde die Lösung auf Zimmertemperatur abgekühlt und mit der berechneten Menge Benzaldehyd versetzt. Nach öfterem Schütteln setzte die Kondensation bald ein, und nach einiger Zeit war der Kolbeninhalt zu einer kristallinen Masse erstarrt. Die feste Masse, die aus dem Kaliumsalz der α-Cyanzimtsäure bestand, wurde in wenig Wasser aufgenommen und mit konz. Salzsäure zerlegt. Die gefällte Säure wurde aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und schmolz bei 179°. Die Ausbeute ist nahezu theoretisch, es wurden 87° der Theorie erhalten.

Kondensationsversuche der Benzalmalonsäure zur α-Indonkarbonsäure.

Im theoretischen Teil wurde schon mit wenigen Worten darauf hingewiesen, daß die Benzalmalonsäure trotz der Cisstellung der Karboxylgruppe zum Phenyl mit verschiedenen Kondensationsmitteln keinen Ringschluß ergab. Es mag hier nicht unerwähnt bleiben, was aus den einzelnen Versuchen resultierte.

Kondensationsversuche, die mit Phosphorpentoxyd unter denselben Bedingungen wie bei der Darstellung des α-Phenoxydindons (siehe Seite 14) geführt wurden, ergaben nach dreistündiger und noch längerer Einwirkung des Phosphorpentoxyds die unveränderte Säure zurück. Ebenfalls ließen Versuche mit eisgekühlter

Schwefelsäure (— 5° und — 3°) nach der Aufarbeitung die Benzalmalonsäure wieder erkennen.

Dagegen lieferte ein Kondensationsversuch, der mit auf — 5° gekühlter 7 % Anhydrid enthaltender Schwefelsäure ausgeführt wurde, nach dem Aufgießen auf fein zerstoßenes Eis einen gelblichen Körper, der sich weder in der Kälte noch in der Siedehitze in 10%iger Sodalösung, Natronlauge, Kalilauge und Ammoniak löste. Hieraus durfte der Schluß gezogen werden, daß es sich nicht um die gewünschte α-Indonkarbonsäure handelte. Zur weiteren Aufklärung wurde deswegen der Körper nicht herangezogen.

Als weitere wasserabspaltende Mittel wurden Chlorzink und Essigsäureanhydrid herangezogen. Oberhalb 100° bildete sich bei diesen Versuchen unter CO_2 Abspaltung Zimtsäure und unterhalb 100° resultierte die unveränderte Säure.

Ueber das Benzalmalonylchlorid [27]) ließ sich der Ringschluß mit Hilfe der *Friedel-Crafts'schen* Synthese nicht erzwingen. Es wurden Kondensationsversuche in Petrolaether- und Schwefelkohlenstofflösung zur Ausführung gebracht. Aus beiden Lösungsmitteln wurde nach dem Zerstören des Aluminiumchlorids aus dem Eiswasser ein schmutzig gelber Körper erhalten, der in Alkalien vollkommen unlöslich war. Selbst durch längeres Kochen erlitt der Körper keine Veränderung, ein Zeichen, daß es sich weder um das Chlorid noch um die freie α-Indonkarbonsäure handeln konnte.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von Herrn Professor *Dr. R. Stoermer* im chemischen Institut der Universität Rostock ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. R. Stoermer, für das stets bewiesene Interesse und Entgegenkommen meinen ergebenen Dank auszusprechen.

[27]) B. 44, 1636 (1911).

Lebenslauf.

Am 4. Februar 1900 wurde ich, *Peter Christian Heinrich Stotz,* als Sohn des Viehhändlers Johannes Stotz und seiner Ehefrau Ida, geb. Johannsen, zu Hademarschen geboren. Ostern 1911 kam ich in die Sexta der Oberrealschule zu Heide. Im Juli 1917 trat ich in den Marinedienst, um mich der Ingenieurlaufbahn zu widmen. Im Juni 1918 wurde ich dem Landheer überwiesen und gehörte diesem bis zum 19. Dezember 1918 an. Im März 1919 ging ich in einen Kriegsteilnehmerkursus am Gymnasium zu Flensburg und bestand dort im März 1920 das Abiturientenexamen. Seit S. S. 1920 studierte ich in Rostock Chemie und bestand im W. S. 1921/22 das erste und im S. S. 1923 das zweite chemische Verbandsexamen. Hieran anschließend bearbeitete ich die vorliegende Dissertation.